

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06240114 A

(43) Date of publication of application: 30.08.1994

(51) Int. Cl. C08L 67/00
C08K 7/14, C08L 77/12

(21) Application number: 05235242
(22) Date of filing: 21.09.1993
(30) Priority: 21.09.1992 JP 04251694
25.12.1992 JP 04347378

(71) Applicant: TORAY IND INC
(72) Inventor: NAKAMURA SEIICHI
KITAJIMA NORIO
KURIKI NOBUO
INOUE SHUNEI

(54) GLASS FIBER-REINFORCED LIQUID CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition of high heat resistance and excellent moldability by filling a specific polyester resin with glass fiber at a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. of at least one of liquid crystalline resin selected from liquid crystalline

polyester resins forming an anisotropic melt phase (preferably containing aromatic oxycarbonyl units) and liquid crystalline polyester- amide resins (preferably containing aromatic iminocarbonyl units) are filled with (B) 5 to 300 pts.wt. of glass fibers of 3 to 15 μ m average diameter and 0.02 to 0.55mm average length where the proportion of the glass fibers more than 1mm long is 0 to 15wt.% and less than 0.1mm is 0 to 50% based on the to hole glass fibers.

COPYRIGHT: (C)1994.JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240114

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	K K F	8933-4 J		
C 0 8 K 7/14				
C 0 8 L 77/12	K L C	9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 19 頁)

(21)出願番号	特願平5-235242	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成5年(1993)9月21日	(72)発明者	中村 清一 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(31)優先権主張番号	特願平4-251694	(72)発明者	北島 教雄 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(32)優先日	平4(1992)9月21日	(72)発明者	栗木 伸男 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-347378		
(32)優先日	平4(1992)12月25日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラス繊維強化液晶性樹脂組成物

(57)【要約】

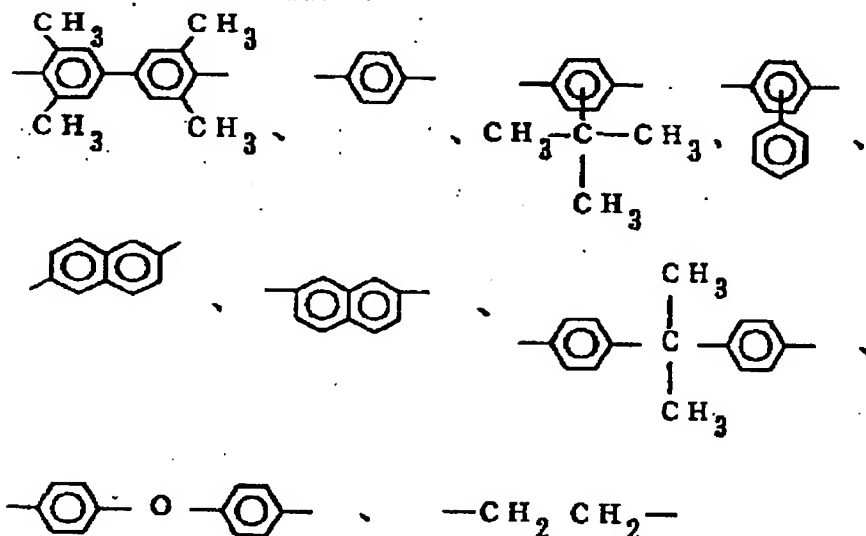
【構成】液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂(A100重量部に対して、平均繊維径3～15μmのガラス繊維(B)5～300重量部を充填してなり、該組成物中のガラス繊維の重量平均繊維長が0.02～0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるものの比率が0～15重量%、0.1mm以下のものが0～50重量%の範囲にあるガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【効果】本発明の液晶性樹脂組成物は優れた機械的特性、耐熱性特性、成形性を有し、とりわけ薄肉成形性を、面衝撃強度が改良された材料である。

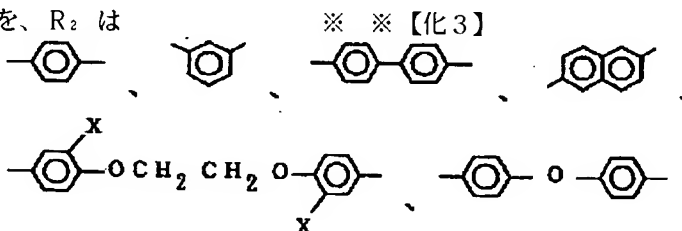
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)異方性溶融相を形成する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種以上の液晶性樹脂100重量部に対して、(B)平均繊維径が3～15 μ mのガラス繊維5～300重量部を充填してなり、該組成物中の重量平均繊維長が0.02～0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0～15重量%、かつ、繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0～50重量%であることを特徴とするガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【請求項 2】液晶ポリエステル樹脂（A）が下記構造単位（I）、（II）、（III）、（IV）からなる液晶ポリ*



から選ばれた 1 種以上の基を、 R_2 は



から選ばれた1種以上の基を示す。また式中のXは水素原子または塩素原子を示す。)

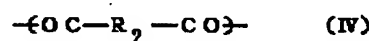
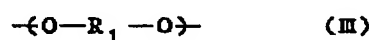
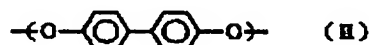
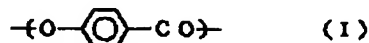
【請求項3】 液晶ポリエステル樹脂（A）の構造単位 40
（III）、（IV）中のR₁、R₂が、
【化4】



であり、構造単位 $[(I) + (II)]$ が $[(I) + (I) + (III)]$ の 60~95モル%、構造単位 (III) が $[(I) + (II) + (III)]$ の 40~5モル%、構造単位 (I) / (II) のモル比が 75/25~95/5であり、かつ融点 (T_m , $^{\circ}C$) が (1) 式を満足 50

* エステル樹脂である請求項 1 記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【化1】



(ただし、式中の R_1 は

【化2】

し、対数粘度が1.0～3.0 dl/gである請求項1記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

$$|T_{m+5} - 89x - 385.5| < 10 \quad \cdots (1)$$

ここに(1)式中のxは構造単位(III)の[(I)+(II)+(III)]に対する割合(モル%)を示す。

【請求項 4】 液晶ポリエステル樹脂 (A) の構造単位 (III)、(IV) 中の R_1 、 R_2 が、

【化5】



であり、構造単位〔(I) + (II)〕が〔(I) + (I) + (III)〕の80~99モル%、構造単位(III)が〔(I) + (II) + (III)〕の20~1モル

%, 構造単位 (I) / (II) のモル比が 75 / 25 ~ 95 / 5、(II) / (III) のモル比が 90 / 10 ~ 40 / 60 であり、かつ融点 (T_m , °C) が (2) 式を満足し、対数粘度が 3.0 ~ 10.0 dl / g である請求項 1 記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

$|T_m + 7.70x - 374.4| < 10 \cdots (2)$

ここに (2) 式中の x は構造単位 (III) の [(I) + (II) + (III)] に対する割合 (モル%) を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性、成形性、機械的特性、表面外観に優れ、とりわけ流動性が良好で面衝撃強度の優れた成形品を与え得る液晶性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されているが、なかでも特に分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶ポリマが優れた機械的性質および成形性を有する点で注目されている。これら異方性溶融相を形成するポリマとしては、例えば *p*-ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートと共重合した液晶ポリエステル (特開昭49-72393号公報)、*p*-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と共重合した液晶ポリエステル (特開昭54-77691号公報)、*p*-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸と共重合した液晶ポリエステル (特公昭57-24407号公報)、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、*p*-アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶ポリエステルアミド (特開昭57-172921号公報)、*p*-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、*p*-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートから生成した液晶ポリエステルアミド (特開昭64-33123号公報) などが開示されている。また、液晶ポリマの耐熱性と機械的強度を向上させる目的でガラス繊維を配合することがラバーダイジェスト、27巻、8号、7~14頁、1975に開示されている。さらに、液晶ポリマの寸法精度を向上させる目的で重量平均繊維長0.15~0.60mmのガラス繊維を配合することが特開昭63-101448号公報に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら

のガラス繊維を配合した液晶ポリマとしてこれまで知られているものは液晶性ポリマの耐熱性や機械的強度や異方性はある程度改良されているものの、成形時の流動性や成形品の外観が必ずしも十分でなかったり、衝撃強度が低かったりして成形性と成形品の外観や物性のバランスした液晶ポリマを得ることは困難であった。

【0004】特に、液晶ポリマの特徴である良流動性を生かした、薄肉の成形品においては、薄肉成形性が不十分であるばかりか、面衝撃強度が不十分であり、ケースやハウジング類などの用途においては液晶ポリマが使用できないなどの問題もある事がわかった。よって本発明は上記の問題を解決し、成形性と機械的特性、耐熱性に優れ、とりわけ薄肉成形性と面衝撃強度が改良されたガラス繊維強化液晶性樹脂組成物を得ることを課題とする。

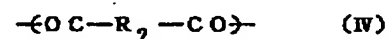
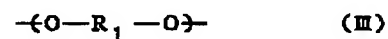
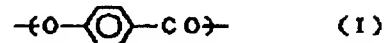
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

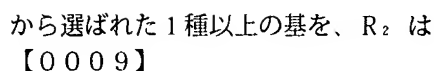
【0006】すなわち、本発明は、異方性溶融相を形成する液晶ポリエステル樹脂および/または液晶ポリエステルアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種以上の液晶性樹脂100重量部に対して、平均繊維径が3~15μmのガラス繊維5~300重量部を充填してなり、該組成物中の重量平均繊維長が0.02~0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~15重量%、かつ、繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~50重量%であることを特徴とするガラス繊維強化液晶性樹脂組成物および前記液晶性樹脂が下記構造単位 (I)、(II)、(III)、(IV) からなる液晶ポリエステル樹脂であるガラス繊維強化液晶性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

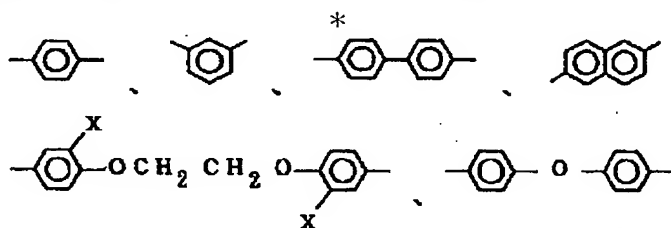
【化6】



【0008】(ただし、式中の R_1 は
【化7】



* 【化8】



【0010】本発明においては組成物中のガラス繊維長の分布が重要であり、本発明効果の発現はガラス繊維強化液晶性樹脂組成物中のガラス繊維長の分布状態に規制されることを見出し発明にいたったものである。本発明にして好ましく用いられる液晶性ポリエステル樹脂とは芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルであり、液晶性ポリエステルアミド樹脂とは上記構造単位と芳香族イミノカルボニル単位、芳香族ジイミノ単位、芳香族イミノオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルアミドである。本発明における液晶性ポリエステル樹脂の上記構造単位(I)は、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位を、上記構造単位(I)は4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位を、上記構造単位(III)は3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよびエチレングリコールなどから生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフ

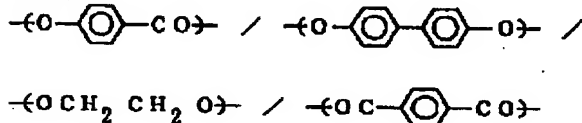
タル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸および4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸などから選ばれた一種以上の芳香族ジカルボン酸などから生成した構造単位を各々示す。構造単位(II I)としてはエチレングリコールまたは2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどから生成した構造単位が好ましく、構造単位(IV)としてはテレフタル酸などから生成した構造単位が好ましい。本発明における液晶性ポリエステル樹脂は上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)からなる共重合体の使用が好ましい。

【0011】上記構造単位（I）、（II）、（III）および（IV）の共重合量は任意であるしかし、流動性と耐熱性の点から次の共重合量であることが好ましい。すなわち上記構造単位〔（I）+（II）〕は〔（I）+（I'）+（III）〕の60～95モル%であることが好ましく、75～93モル%であることが更に好ましく、80～92モル%が特に好ましい。また、構造単位（III）は〔（I）+（II）+（III）〕の40～5モル%が好ましく、25～6モル%であることが更に好ましく、20～8モル%が特に好ましい。また、構造単位（I）／（II）のモル比は75／25～95／5が好ましく、構造単位（IV）は実質的に構造単位〔（II）+（III）〕と等モルである。さらに、本発明に使用する

液晶性ポリエステル樹脂として特に好ましい例として具体的に以下のものが挙げられる。すなわち、

(i) 上記構造単位(III)がエチレングリコールから生成した構造単位であり構造単位(IV)がテレフタル酸から生成した構造単位である液晶性ポリエステル樹脂(以下、本発明におけるこのような液晶性ポリエステル樹脂を(A-1)と表記する)、

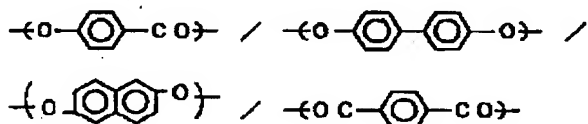
【化9】



上記構造単位[(I)+(II)]は[(I)+(II)+(III)]の60~95モル%であることが好ましく、80~93モル%であることがより好ましい。また、構造単位(III)は[(I)+(II)+(III)]の40~5モル%が好ましく、20~7モル%であることが特に好ましい。また、構造単位(I)/(II)のモル比は75/25~93/7が好ましく、85/15~92/8がより好ましい。さらに、構造単位(IV)は実質的に構造単位[(II)+(III)]と等モルである。

(ii) 上記構造単位(III)が2,6-ジヒドロキシナフタレンから生成した構造単位であり、構造単位(IV)がテレフタル酸から生成した構造単位である液晶性ポリエステル樹脂(以下、本発明におけるこのような液晶性ポリエステル樹脂を(A-2)と表記する)、

【化10】



上記構造単位[(I)+(II)]は[(I)+(II)+(III)]の80~99モル%であることが好ましく、88~98モル%であることがより好ましい。また、構造単位(III)は[(I)+(II)+(III)]の20~1モル%が好ましく、12~2モル%であることが特に好ましい。また、構造単位(I)/(II)のモル比は75/25~95/5が好ましく、80/20~90/10がより好ましい。さらに、構造単位(II)/(III)のモル比は90/10~40/60が好ましく、85/15~45/55がより好ましい。この場合も、構造単位(IV)は構造単位[(II)+(III)]と実質的に等モルである。本発明に用いる液晶性ポリエステル樹脂の製造方法については特に限定されるものではなく、公知のポリエステルの重縮合方法に準じて製造できるが上記の特に好ましい液晶性ポリエステル樹脂の製造方法としてはA-1の場合は下記1)の方法、A-2の場合は下記2)の方法などが好ましく挙げられる。

1) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルと無水酢酸およびテレフタル酸とポリエチレンテレフタレートのパリマ、オリゴマ、またはビス-(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートとを反応させ、溶融状態で脱酢酸重合によって製造する方法。

【0012】2) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニルと無水酢酸、2,6-ジアセトキシナフタレンおよびテレフタル酸を反応させ、溶融状態で脱酢酸重合によって製造する方法。

10 【0013】これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウム等の金属化合物を添加した方が好ましいときもある。

【0014】かくして得られる、本発明に使用する特に好ましい液晶ポリエステル樹脂(A-1)の融点(T_m, °C)は下記(1)式を、(A-2)の融点(T_m, °C)は下記(2)式を満足するものが好ましい。

$$|T_m + 5.89x - 385.5| < 10 \quad \dots (1)$$

$$|T_m + 7.70x - 374.4| < 10 \quad \dots (2)$$

20 【0015】ここに(1)および(2)式中のxは構造単位(III)の[(I)+(II)+(III)]に対する割合(モル%)を示す。本発明に使用する特に好ましい液晶ポリエステル樹脂(A-1)、(A-2)において構造単位(I)~(IV)の組成比が上記の条件を満足し、上記(1)および(2)式の融点を満足する場合にはポリマの組成分布、ランダム性が好ましい状態になり、流動性、成形品の耐熱性および機械特性のバランスが極めて優れたものとなり、高温時でもポリマの分解がほとんど起こらず好ましいものとなる。ここで、融点(T_m)とは示差走査熱量計により、20°C/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度T_{m1}の観測後T_{m1}+20°Cの温度まで昇温し、同温度で5分間保持した後20°C/分の降温条件で室温まで一旦冷却する。再度20°C/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度をいう。

30 【0016】なお、上記の液晶性ポリエステル樹脂を重縮合する際には上記構造単位(I)~(IV)を構成する成分以外に3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノ、メチルハイドロキノ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフト

エ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸および芳香族イミド化合物などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0017】また、液晶ポリエステルアミドとしては6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭57-172921号公報）、p-ヒドロ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェノールとテレフタル酸、p-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートから生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭64-33123号公報）などが挙げられる。

【0018】また、本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂（A）の対数粘度は、0.1g/dl濃度、60℃のペンタフルオロフェノールで測定した値が、0.8~10.0dl/gが好ましい。対数粘度の値が0.8dl/g未満では機械的特性が不十分であり、10.0dl/gを超える場合は流動性が損なわれるためいずれの場合も好ましくない傾向がある。また、特に好ましい液晶ポリエステル樹脂（A-1）の場合、1.0~3.0dl/gが好ましく、1.3~2.5dl/gが特に好ましく、液晶ポリエステル樹脂（A-2）の場合、3.0~10.0dl/gが好ましく、3.5~7.5dl/gが特に好ましい。

【0019】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂（A）の熔融粘度は100~2,000ポイズが好ましく、特に100~1,000ポイズが好ましい。

【0020】なお、この熔融粘度は融点（ T_m ）+10℃の温度で、ずり速度1,000 s^{-1} の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0021】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物に使用するガラス繊維（B）としては、弱アルカリ性のものが機械的強度の点ですぐれており、本発明に好ましく使用できる。

【0022】また、ガラス繊維はエポキシ系、ウレタン系、アクリル系などの被覆あるいは収束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系が特に好ましい。またシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他表面処理剤で処理されていることが好ましく、エポキシシラン、アミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。

【0023】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物の製造に用いるガラス繊維（B）の平均繊維径は3~15 μm であり、繊維の長さは20~10⁴ μm が好ましく、更に好ましくは1000~4000 μm 、充填量は液晶性ポリエステル100重量部に対して5~300重量部、好ましくは10~200重量部、特に好ましくは13~150である。ガラス繊維の平均径が3 μm 未満

では、補強効果が小さく異方性減少効果が少なく好ましくない。一方、15 μm より大きいと成形性が低下し、表面外観も悪化するので好ましくない。

【0024】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物において、該組成物中のガラス繊維の重量平均繊維長は0.02~0.55mm、好ましくは0.10~0.50mm、特に好ましくは0.20~0.45mmの範囲である。重量平均繊維長が0.55mmよりも大きい場合は成形時の流動性や成形品の外観が損なわれるため好ましくない。

【0025】また、組成物中のガラス繊維の繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~15重量%、好ましくは0~10重量%、特に、0~6重量%が好ましい。かつ、組成物中のガラス繊維の繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維0~50重量%、好ましくは3~50重量%、更に好ましくは8~40重量%、特に好ましくは20~35重量%の範囲である。ガラス繊維の繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が15重量%越えた場合は成形時の流動性および成形品の外観が不良になるばかりか、特に、面衝撃強度が低下し好ましくない。また、組成物中のガラス繊維の繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が50重量%を越えた場合は成形時の流動性は良いが、特に、面衝撃強度が不十分となりケースやハウジング類などの広い面を有する成形品には使用できず好ましくない。

【0026】なお、ガラス繊維の繊維長分布および重量平均繊維長の測定方法は組成物のペレット約5gをるつば中で灰化した後、残存したガラス繊維のうちから100mmgを採取し、100ccの石鹼水中に分散させる。次いで、分散液をスポイトを用いて1~2滴スライドガラス上に置き、顕微鏡下に観察して、写真撮影する。写真に撮影されたガラス繊維の繊維長を測定する。測定は500本以上行い、繊維長0.01mm間隔で繊維長の分布図を作成すると同時に重量平均繊維長を求める。

【0027】本発明の効果は組成物中のガラス繊維の重量平均繊維長が0.02~0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~15重量%、かつ、繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~50重量%である条件を同時に満足したときに発現され、機械的特性、耐熱性、成形性に優れ、とりわけ薄肉成形性と面衝撃強度が改良された均衡して優れたガラス繊維強化液晶性樹脂組成物を得ることができる。

【0028】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物には、更に、ガラス繊維以外の充填剤を含有させることも可能である。

【0029】本発明に用いることができる充填剤としては炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム

繊維、石コウ繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミックス繊維、ボロンウイスカ繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、酸化チタン、グラファイト等の繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられる。

【0030】更に、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0031】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物の製造方法については組成物中のガラス繊維を特定範囲の数平均繊維長かつ、特定範囲の繊維長分布にする必要があるため、通常の単純な押出技術では目的とするものを得ることは困難である。

【0032】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではないが例えば、以下の方法による熔融混練法を適用することが推奨される。

【0033】（1）液晶性樹脂（A）とガラス繊維（B）を熔融混練し組成物とする際に、2軸押出機を使用し、液晶性樹脂（A）、ガラス繊維（B）の順に、逐次かつ連続的に該押出機に供給する方法により製造する。具体的には、2軸押出機の原料投入口からノズル部の間の任意の位置にさらに別の投入口を設け、半熔融状態または熔融状態の液晶性樹脂（A）にガラス繊維（B）が連続的に供給されるようにする。

【0034】（2）液晶性樹脂（A）の融点（ T_m ） -30°C 以上から融点（ T_m ） $+30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で熔融混練して組成物とする。

【0035】（3）押出時に、該2軸押出機のスクリュアアレンジメントとしては液晶性樹脂を熔融するゾーンおよびガラス繊維を所定のサイズまで折り、ついで混練するゾーンを設け熔融混練して組成物とする。

【0036】上記（1）～（2）の方法の少なくとも1つを採用することは、本発明の組成物の製造を容易にする。従って、本発明の組成物は、かくなる特殊技術により、初めて容易に製造されるということが出来る。

【0037】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに説明す

る。

【0038】参考例1

留出管、攪拌翼を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸（I）994.5重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル（II）125.7重量部、テレフタル酸112.1重量部、固有粘度が約0.6のポリエチレンテレフタレート（III）216.2重量部および無水酢酸960.2重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

10 【0039】まず窒素雰囲気下 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ で4時間反応させた後、2.5時間かけて 250°C まで昇温し、さらに 250°C で2.5時間反応を続けた。さらに、2時間かけて系内温度を 320°C まで昇温させた後、1.5時間で系内を 0.3mmHg まで減圧し、さらに30分間反応を続け重縮合を完結させた。上記の反応の結果、ベージュ色の樹脂（A-1）が得られた。

【0040】このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定したところ、 T_m は 314°C であった。

20 【0041】なお、このポリマの対数粘度は 1.82dl/g であり、熔融粘度は 324°C ずり速度 $1000(1/\text{秒})$ で520ポイズと流動性が極めて良好であった。

【0042】参考例2

留出管、攪拌機を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸994重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル223重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン147重量部、テレフタル酸299重量部および無水酢酸1077重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

30 【0043】まず、窒素ガス雰囲気下に $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ で6時間、 $250\sim 330^{\circ}\text{C}$ で20時間反応させた後、 330°C 、2時間で 0.5mmHg に減圧し、さらに1.5時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し下記の理論構造式を有するベージュ色の樹脂（A-2）を得た。

【0044】このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定したところ、 T_m は 323°C であった。

40 【0045】なお、このポリマの対数粘度は 4.86dl/g であり、熔融粘度は 333°C ずり速度 $1000(1/\text{秒})$ で460ポイズと流動性が極めて良好であった。

【0046】参考例3

p-アセトキシ安息香酸1296重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸414重量部を脱酢酸重合反応させ、下記理論構造式を有するベージュ色の樹脂（B）を得た。

【0047】このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定したところ、 T_m は 317°C であった。なお、このポ

リマの対数粘度は4.06 dl/gであった。

【0048】実施例1~7

中間添加口を有する44mmφの2軸押出機を用い、スクリュアレンジメン、トとしてはポリマの供給口から中間添加口の間にポリマの熔融ゾーン(Z-1)を設け、中間添加口の直後にガラス繊維を折ると同時に混練するゾーン(Z-2)を設け、さらに吐出口との間に混練ゾーン(Z-3)を設けた構成とし、押出温度305~330℃、スクリュ回転数を第1表に示した、条件下にポリマ供給口より参考例1と同じ方法で得た液晶ポリ

リエステル(A-1)、中間添加口から繊維径約6μm、繊維長3mmのガラス繊維をポリマ(A-1)100重量部に対して表1に示した配合量になるように供給し、熔融混練してペレタイズした。得られたペレットからポリマ成分を燃焼除去せしめ残存したガラス繊維の繊維長分布および重量平均繊維長は前述した方法で求めた。結果を第1表に示す。

【0049】次に得られたペレットを住友ネスタール射出成形機プロマツト(住友重機械工業(株)製)に供し、シリンダー温度324℃、金型温度90℃の条件で2mm厚×70mm×70mmの角板を成形した。

【0050】上記角板の流動方向に直角の方向(TD方向)の寸法を測定し、金型寸法からの収縮率すなわちTD方向の成形収縮率を求め、寸法精度の目安とした。結果を、第1表に示す。

【0051】また、上記角板と高速面衝撃試験機(島津製作所)に供し、面衝撃強度を測定した。結果を第1表に併せて示した。

【0052】また、薄肉成形性の評価として上記の成形機を用いて射出速度99%、射出圧力500kgf/cm²の条件で0.5mm厚×12.7mm幅の試験片の流動長さ(棒流動長)を求めた。その結果を第1表に示す。

【0053】実施例8

液晶ポリエステルとして参考例2と同じ方法で得たポリマ(A-2)を用い、押出温度を325℃および射出成形機のシリンダー温度を333℃とした以外は実施例4と同に行った。結果を第1表に示す。

10 【0054】実施例9

液晶ポリエステルとして参考例3と同じ方法で得たポリマ(B)を用い、押出温度317℃および射出成形機のシリンダー温度を327℃とした以外は実施例4と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0055】比較例1

実施例4のスクリュアレンジメントについてZ-2ゾーンをなくした以外は実施例4と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0056】比較例3

20 実施例4においてスクリュアレンジメントのZ-2ゾーンを2カ所に増した以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0057】比較例4

40mmφの短軸押出機を用いてガラス繊維をポリマ供給口からポリマと同時に供給する以外は実施例4と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0058】

【表1】

表1

	液晶ポリエステル (A)		ガラス繊維		射出成形条件				組成物中のガラス繊維				寸法精度 T0方向の 収縮率 (%)	面衝撃強度 (J)	薄肉成形性 伸縮率 (mm)
	種類	正金量 (重量%)	配合量 (重量%)	射出温度 (℃)	スクリーン アレンジメント	射出速度 (r.p.m.)	重量平均 繊維長 (mm)	繊維長1mmを 超えるGFの比率 (%)	伸縮率0.1mmを 以下のGFの比率 (%)						
実 施 例	1	A-1	100	25	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.82	2.5	12.1	0.38	4.0	135		
	2	A-1	100	100	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.90	1.1	10.8	0.29	2.5	115		
	3	A-1	100	50	315	Z-1/Z-2/Z-3	150	0.45	10.5	6.2	0.36	3.3	118		
	4	A-1	100	50	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.90	1.0	10.2	0.91	3.2	130		
	5	A-1	100	50	305	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.22	<0.2	35.2	0.35	3.0	140		
	6	A-1	100	50	330	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.35	4.2	8.1	0.32	3.7	119		
	7	A-1	100	50	330	Z-1/Z-2/Z-3	400	0.08	0.0	45.2	0.39	3.0	148		
	8	A-2	100	50	325	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.31	1.2	11.7	0.91	3.2	128		
	9	B	100	50	317	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.29	0.9	18.3	0.33	3.3	110		
比 較 例	1	A-1	100	50	315	Z-1/Z-3	300	0.61	19.5	4.5	0.44	0.5	92		
	2	A-1	100	50	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.40	18.2	30.1	0.45	0.5	95		
	3	A-1	100	50	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.13	<0.2	55.1	0.62	<0.2	145		
	4	A-1	100	50	315	—	150	0.60	19.8	6.2	0.55	0.5	90		

GF: ガラス繊維

【0059】

【発明の効果】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物は、優れた機械的特性、耐熱性、成形性、を有し、と

りわけ薄肉成形性と面衝撃強度が改良された材料である。

【手続補正書】

【提出日】平成5年12月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

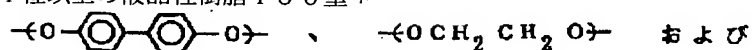
【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】ガラス繊維強化液晶性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

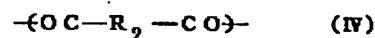
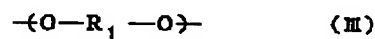
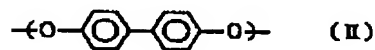
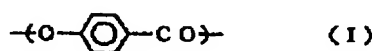
【請求項1】（A）異方性溶融相を形成する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種以上の液晶性樹脂100重*



から選ばれた1種以上の芳香族ジオールから生成した構造単位を有する液晶ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【請求項3】液晶ポリエステル樹脂（A）が下記構造単位（I）、（II）、（III）、（IV）からなる液晶ポリエステル樹脂である請求項2記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【化2】



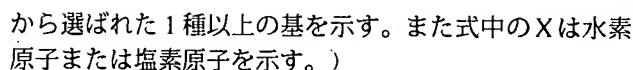
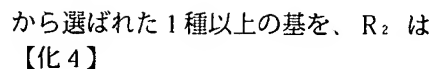
* 量部に対して、（B）平均繊維径が3～15 μmのガラス繊維5～300重量部を充填してなり、該組成物中の重量平均繊維長が0.02～0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0～15重量%、かつ、繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0～50重量%であることを特徴とするガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【請求項2】液晶ポリエステル樹脂（A）が

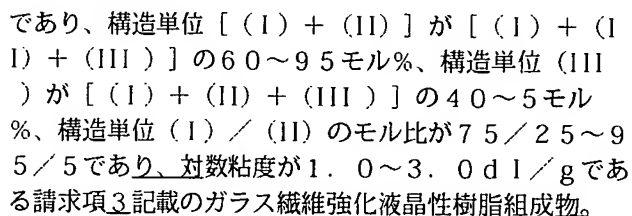
【化1】

（ただし、式中のR₁は

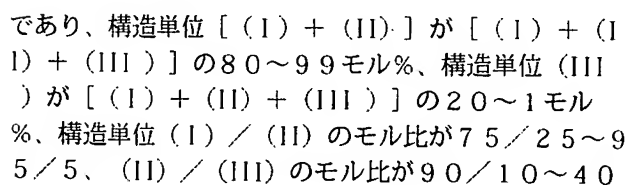
【化3】



【請求項4】 液晶ポリエステル樹脂（A）の構造単位（III）、（IV）中の R_1 、 R_2 が、
【化5】



【請求項5】 液晶ポリエステル樹脂（A）の構造単位（III）、（IV）中の R_1 、 R_2 が、
【化6】



／60であり、対数粘度が3.0～10.0dl/gである請求項3記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性、成形性、機械的特性、表面外観に優れ、とりわけ流動性が良好で面衝撃強度の優れた成形品を与え得る液晶性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されているが、なかでも特に分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶ポリマが優れた機械的性質および成形性を有する点で注目されている。これら異方性溶融相を形成するポリマとしては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートを共重合した液晶ポリエステル（特開昭49-72393号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を共重合した液晶ポリエステル（特開昭54-77691号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸を共重合した液晶ポリエステル（特公昭57-24407号公報）、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭57-172921号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-

ージヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、p-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートから生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭64-33123号公報）などが開示されている。

【0003】また、液晶ポリマの耐熱性と機械的強度を向上させる目的でガラス繊維を配合することがラバーダイジェスト、27巻、8号、7～14頁、1975に開示されている。さらに、液晶ポリマの寸法精度を向上させる目的で重量平均繊維長0.15～0.60mmのガラス繊維を配合することが特開昭63-101448号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのガラス繊維を配合した液晶ポリマとしてこれまで知られているものは液晶性ポリマの耐熱性や機械的強度や異方性はある程度改良されているものの、成形時の流動性や成形品の外観が必ずしも十分でなかったり、衝撃強度が低かったりして成形性と成形品の外観や物性のバランスした液晶ポリマを得ることは困難であった。

【0005】特に、液晶ポリマの特徴である良流動性を生かした、薄肉の成形品においては、薄肉成形性が不十分であるばかりか、面衝撃強度が不十分であり、ケース*

*やハウジング類などの用途においては液晶ポリマが使用できないなどの問題もある事がわかった。

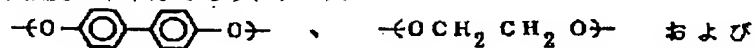
【0006】よって本発明は上記の問題を解決し、成形性と機械的特性、耐熱性に優れ、とりわけ薄肉成形性と面衝撃強度が改良されたガラス繊維強化液晶性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明は、異方性溶融相を形成する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種以上の液晶性樹脂100重量部に対して、平均繊維径が3～15μmのガラス繊維5～300重量部を充填してなり、該組成物中の重量平均繊維長が0.02～0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0～15重量%、かつ、繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0～50重量%であることを特徴とするガラス繊維強化液晶性樹脂組成物、上記液晶ポリエステル樹脂（A）が

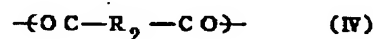
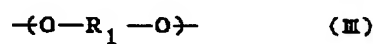
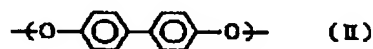
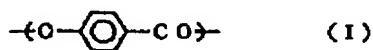
【化7】



から選ばれた1種以上の芳香族ジオールから生成した構造単位を有する液晶ポリエステル樹脂であるガラス繊維強化液晶性樹脂組成物および前記液晶性樹脂が下記構造単位（I）、（II）、（III）、（IV）からなる液晶ポリエステル樹脂であるガラス繊維強化液晶性樹脂組成物を提供するものである。

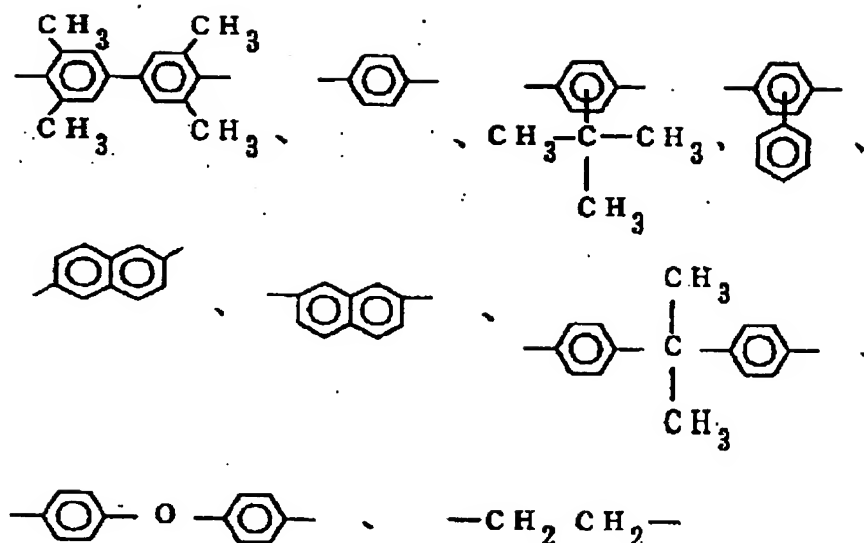
【0009】

【化8】

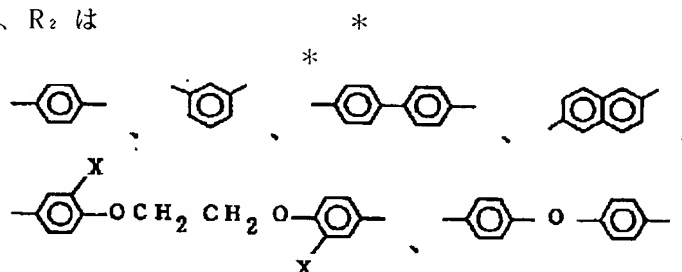


【0010】（ただし、式中のR₁は

【化9】



から選ばれた1種以上の基を、R₂は
【化10】



から選ばれた1種以上の基を示す。また式中のXは水素原子または塩素原子を示す。)

【００１１】本発明においては組成物中のガラス繊維長の分布が重要であり、本発明効果の発現はガラス繊維強化液晶性樹脂組成物中のガラス繊維長の分布状態に規制されることを見出し発明にいたったものである。

【0012】本発明にして好ましく用いられる液晶性ポリエステル樹脂とは芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルであり、液晶性ポリエステルアミド樹脂とは上記構造単位と芳香族イミノカルボニル単位、芳香族ジイミノ単位、芳香族イミノオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルアミドである。

【0013】本発明における液晶性ポリエステル樹脂の上記構造単位(I)は、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位を、上記構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位を、上記構造単位(III)は3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよびエチレングリコールなどから生

成した構造単位を、構造単位 (IV) はテレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス (2-クロルフェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボン酸および4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸などから選ばれた一種以上の芳香族ジカルボン酸などから生成した構造単位を各々示す。

【0014】構造単位(III)としてはエチレングリコールまたは2,6-ジヒドロキシナフタレンなどから生成した構造単位が好ましく、構造単位(IV)としてはテレフタル酸などから生成した構造単位が好ましい。

【0015】本発明における液晶性ポリエステル樹脂は上記構造単位（I）、（II）、（III）および（IV）からなる共重合体の使用が好ましい。

【0016】上記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) の共重合量は任意であるしかし、流動性と耐熱性の点から次の共重合量であることが好ましい。すなわち上記構造単位 [(I) + (II)] は [(I) + (II) + (III)] の 60~95 モル%であることが好ましく、75~93 モル%であることが更に好ましく、80~92 モル%が特に好ましい。また、構造単位 (III) は [(I) + (II) + (III)] の 40~5 モル%が好ましく、25~6 モル%であることが更に好ましく、20~8 モル%が特に好ましい。また、構造単位 (I) / (II) のモル比は 75/25~95/5 が好ま

【0028】なお、上記の液晶性ポリエステル樹脂を重合縮合する際には上記構造単位（Ⅰ）～（Ⅳ）を構成する成分以外に3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-

ージフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸および芳香族イミド化合物などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0029】また、液晶ポリエステルアミドとしては6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-アミノフェノールとテレフタル酸から生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭57-172921号公報）、p-ヒドロ安息香酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェノールとテレフタル酸、p-アミノ安息香酸およびポリエチレンテレフレートから生成した液晶ポリエステルアミド（特開昭64-33123号公報）などが挙げられる。

【0030】また、本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂（A）の対数粘度は、0.1g/dl濃度、60℃のペンタフルオロフェノールで測定した値が、0.8~10.0dl/gが好ましい。対数粘度の値が0.8dl/g未満では機械的特性が不十分であり、10.0dl/gを超える場合は流動性が損なわれるためいずれの場合も好ましくない傾向がある。また、特に好ましい液晶ポリエステル樹脂（A-1）の場合、1.0~3.0dl/gが好ましく、1.3~2.5dl/gが特に好ましく、液晶ポリエステル樹脂（A-2）の場合、3.0~10.0dl/gが好ましく、3.5~7.5dl/gが特に好ましい。

【0031】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂および／または液晶ポリエステルアミド樹脂（A）の溶融粘度は100~2,000ポイズが好ましく、特に100~1,000ポイズが好ましい。

【0032】なお、この溶融粘度は融点（ T_m ）+10℃の温度で、ずり速度1,000 s^{-1} の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0033】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物に使用するガラス繊維（B）としては、弱アルカリ性のものが機械的強度の点ですぐれており、本発明に好ましく使用できる。

【0034】また、ガラス繊維はエポキシ系、ウレタン系、アクリル系などの被覆あるいは収束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系が特に好ましい。また

シラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他表面処理剤で処理されていることが好ましく、エポキシシラン、アミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。

【0035】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物の製造に用いるガラス繊維（B）の平均繊維径は3~15 μm であり、繊維の長さは20~10⁴ μm が好ましく、更に好ましくは1000~4000 μm 、充填量は液晶性ポリエステル100重量部に対して5~300重量部、好ましくは10~200重量部、特に好ましくは13~150である。ガラス繊維の平均径が3 μm 未満では、補強効果が小さく異方性減少効果が少なく好ましくない。一方、15 μm より大きいと成形性が低下し、表面外観も悪化するので好ましくない。

【0036】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物において、該組成物中のガラス繊維の重量平均繊維長は0.02~0.55mm、好ましくは0.10~0.50mm、特に好ましくは0.20~0.45mmの範囲である。重量平均繊維長が0.55mmよりも大きい場合は成形時の流動性や成形品の外観が損なわれるため好ましくない。

【0037】また、組成物中のガラス繊維の繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~15重量%、好ましくは0~10重量%、特に、0~6重量%が好ましい。かつ、組成物中のガラス繊維の繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維0~50重量%、好ましくは3~50重量%、更に好ましくは8~40重量%、特に好ましくは20~35重量%の範囲である。ガラス繊維の繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が15重量%越えた場合は成形時の流動性および成形品の外観が不良になるばかりか、特に、面衝撃強度が低下し好ましくない。また、組成物中のガラス繊維の繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が50重量%を越えた場合は成形時の流動性は良いが、特に、面衝撃強度が不十分となりケースやハウジング類などの広い面を有する成形品には使用できず好ましくない。

【0038】なお、ガラス繊維の繊維長分布および重量平均繊維長の測定方法は組成物のペレット約5gをるつば中で灰化した後、残存したガラス繊維のうちから100mmgを採取し、100ccの石鹼水中に分散させる。次いで、分散液をスポイトを用いて1~2滴スライドガラス上に置き、顕微鏡下に観察して、写真撮影する。写真に撮影されたガラス繊維の繊維長を測定する。測定は500本以上行い、繊維長0.01mm間隔で繊維長の分布図を作成すると同時に重量平均繊維長を求めらる。

【0039】本発明の効果は組成物中のガラス繊維の重量平均繊維長が0.02~0.55mmの範囲にあって、かつ、繊維長が1mmを越えるガラス繊維の比率が該ガ

ラス繊維の0~15重量%、かつ、繊維長が0.1mm以下のガラス繊維の比率が該ガラス繊維の0~50重量%である条件を同時に満足したときに発現され、機械的特性、耐熱性、成形性に優れ、とりわけ薄肉成形性と面衝撃強度が改良された均衡して優れたガラス繊維強化液晶性樹脂組成物を得ることができる。

【0040】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物には、更に、ガラス繊維以外の充填剤を含有させることも可能である。

【0041】本発明に用いることができる充填剤としては炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、石こう繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミックス繊維、ボロンウイスカ繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、酸化チタン、グラファイト等の繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられる。

【0042】更に、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0043】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物の製造方法については組成物中のガラス繊維を特定範囲の数平均繊維長かつ、特定範囲の繊維長分布にする必要があるため、通常の単純な押出技術では目的とするものを得ることは困難である。

【0044】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではないが例えば、以下の方法による熔融混練法を適用することが推奨される。

【0045】（1）液晶性樹脂（A）とガラス繊維（B）を熔融混練し組成物とする際に、2軸押出機を使用し、液晶性樹脂（A）、ガラス繊維（B）の順に、逐次かつ連続的に該押出機に供給する方法により製造する。具体的には、2軸押出機の原料投入口からノズル部の間の任意の位置にさらに別の投入口を設け、半熔融状態または熔融状態の液晶性樹脂（A）にガラス繊維（B）が連続的に供給されるようにする。

【0046】（2）液晶性樹脂（A）の融点（ T_m ）-30℃以上から融点（ T_m ）+30℃以下の温度で溶融

混練して組成物とする。

【0047】（3）押出時に、該2軸押出機のスクリーアレンジメントとしては液晶性樹脂を溶融するゾーンおよびガラス繊維を所定のサイズまで折り、ついで混練するゾーンを設け溶融混練して組成物とする。

【0048】上記（1）~（2）の方法の少なくとも1つを採用することは、本発明の組成物の製造を容易にする。従って、本発明の組成物は、かくなる特殊技術により、初めて容易に製造されるということが出来る。

【0049】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに説明する。

【0050】参考例1

留出管、攪拌翼を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸（I）99.4重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル（II）125.7重量部、テレフタル酸112.1重量部、固有粘度が約0.6のポリエチレンテレフタレート（III）216.2重量部および無水酢酸960.2重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

【0051】まず窒素雰囲気下130~150℃で4時間反応させた後、2.5時間かけて250℃まで昇温し、さらに250℃で2.5時間反応を続けた。さらに、2時間かけて系内温度を320℃まで昇温させた後、1.5時間で系内を0.3mmHgまで減圧し、さらに30分間反応を続け重縮合を完結させた。上記の反応の結果、ベージュ色の樹脂（A-1）が得られた。

【0052】このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、 T_m は314℃であった。

【0053】なお、このポリマの対数粘度は1.82dl/gであり、熔融粘度は324℃ずり速度1000（1/秒）で520ポイズと流動性が極めて良好であった。

【0054】参考例2

留出管、攪拌機を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸99.4重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル223重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン147重量部、テレフタル酸299重量部および無水酢酸1077重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。

【0055】まず、窒素ガス雰囲気下に100~250℃で6時間、250~330℃で20時間反応させた後、330℃、2時間で0.5mmHgに減圧し、さらに1.5時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し下記の理論構造式を有するベージュ色の樹脂（A-2）を得た。

【0056】このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、 T_m は323℃であった。

【0057】なお、このポリマの対数粘度は4.86dl

1/gであり、熔融粘度は333℃ずり速度1000(1/秒)で460ポイズと流動性が極めて良好であった。

【0058】参考例3

p-アセトキシ安息香酸1296重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸414重量部を脱酢酸重合反応させ、下記理論構造式を有するベージュ色の樹脂(B)を得た。

【0059】このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、T_mは317℃であった。なお、このポリマの対数粘度は4.06dl/gであった。

【0060】実施例1~7

中間添加口を有する44mmφの2軸押出機を用い、スクリュアアレンジメントとしてはポリマの供給口から中間添加口の間にポリマの熔融ゾーン(Z-1)を設け、中間添加口の直後にガラス繊維を折ると同時に混練するゾーン(Z-2を設け、さらに吐出口との間に混練ゾーン(Z-3)を設けた構成とし、押出温度305~330℃、スクリュア回転数を第1表に示した、条件下にポリマ供給口より参考例1と同じ方法で得た液晶ポリエステル(A-1)、中間添加口から繊維径約6μm、繊維長3mmのガラス繊維をポリマ(A-1)100重量部に対して表1に示した配合量になるように供給し、熔融混練してペレタイズした。得られたペレットからポリマ成分を燃焼除去せしめ残存したガラス繊維の繊維長分布および重量平均繊維長は前述した方法で求めた。結果を第1表に示す。

【0061】次に得られたペレットを住友ネスタール射出成形機プロマット(住友重機械工業(株)製)に供し、シリンダー温度324℃、金型温度90℃の条件で2mm厚×70mm×70mmの角板を成形した。

【0062】上記角板の流動方向に直角の方向(TD方向)の寸法を測定し、金型寸法からの収縮率すなわちT

D方向の成形収縮率を求め、寸法精度の目安とした。結果を、第1表に示す。

【0063】また、上記角板と高速面衝撃試験機(島津製作所)に供し、面衝撃強度を測定した。結果を第1表に併せて示した。

【0064】また、薄肉成形性の評価として上記の成形機を用いて射出速度99%、射出圧力500kgf/cm²の条件で0.5mm厚×12.7mm幅の試験片の流動長さ(棒流動長)を求めた。その結果を第1表に示す。

【0065】実施例8

液晶ポリエステルとして参考例2と同じ方法で得たポリマ(A-2)を用い、押出温度を325℃および射出成形機のシリンダー温度を333℃とした以外は実施例4と同に行った。結果を第1表に示す。

【0066】実施例9

液晶ポリエステルとして参考例3と同じ方法で得たポリマ(B)を用い、押出温度317℃および射出成形機のシリンダー温度を327℃とした以外は実施例4と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0067】比較例1

実施例4のスクリュアアレンジメントについてZ-2ゾーンをなくした以外は実施例4と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0068】比較例3

実施例4においてスクリュアアレンジメントのZ-2ゾーンを2カ所に増した以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

【0069】比較例4

40mmφの短軸押出機を用いてガラス繊維をポリマ供給口からポリマと同時に供給する以外は実施例4と同様に行った。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

表 1

	液晶ポリエステル (A)	ガラス繊維 配合量 (重量%)	押出成形条件				組成物中のガラス繊維			寸法精度 TD方向の 成形収縮率 (%)	面衝撃強度 (J)	薄肉成形性 薄肉長さ (mm)
			押出機	押出温度 (℃)	スクリーン アレンジメント	回転数 (rpm)	重量平均 繊維長 (mm)	繊維長1mmを 超えるGFの比率 (%)	繊維長0.1mmを 超えるGFの比率 (%)			
実 施 例	1	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.32	2.5	12.1	0.38	4.0	135
	2	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.30	1.1	10.8	0.28	2.5	115
	3	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-2/Z-3	150	0.45	10.6	6.2	0.30	3.3	118
	4	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.30	1.0	10.2	0.31	3.2	180
	5	A-1 100	2軸	305	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.22	<0.2	35.2	0.35	3.0	140
	6	A-1 100	2軸	330	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.35	4.2	8.1	0.32	3.7	119
	7	A-1 100	2軸	330	Z-1/Z-2/Z-3	400	0.08	0.0	45.2	0.39	3.0	149
	8	A-2 100	2軸	325	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.31	1.2	11.7	0.31	3.2	128
比 較 例	9	B 100	2軸	317	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.29	0.9	18.3	0.33	3.3	110
	1	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-3	300	0.61	19.5	4.5	0.44	0.5	82
	2	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.40	18.2	30.1	0.45	0.5	85
	3	A-1 100	2軸	315	Z-1/Z-2/Z-3	300	0.13	<0.2	55.1	0.82	<0.2	145
4	A-1 100	50	1軸	315	-	150	0.60	19.8	6.2	0.55	0.5	90

GF: ガラス繊維

【0071】

【発明の効果】本発明のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物は、優れた機械的特性、耐熱性、成形性、を有し、と

りわけ薄肉成形性と面衝撃強度が改良された材料である。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 俊英
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年2月13日(2001. 2. 13)

【公開番号】特開平6-240114
 【公開日】平成6年8月30日(1994. 8. 30)
 【年通号数】公開特許公報6-2402
 【出願番号】特願平5-235242
 【国際特許分類第7版】

C08L 67/00 KKF

C08K 7/14

C08L 77/12 KLC

【F1】

C08L 67/00 KKF

C08K 7/14

C08L 77/12 KLC

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月17日(2000. 3. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 液晶ポリエステル樹脂(A)の構造単位(III)、(IV)中の R_1 、 R_2 が、
 【化5】



であり、構造単位(I)および(II)の合計が構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して60~95モル%、構造単位(III)が構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して40~5モル%、構造単位(I)の(II)に対するモル比 $[(I)/(II)]$ が $75/25 \sim 95/5$ であり、対数粘度が $1.0 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ である請求項3記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 液晶ポリエステル樹脂(A)の構造単位(III)、(IV)中の R_1 、 R_2 が、
 【化6】



であり、構造単位(I)および(II)の合計が構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して80~99モル%、構造単位(III)が構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して20~1モル%、構造単位(I)の(II)に対するモル比 $[(I)/(II)]$ が $75/25 \sim 95/5$ 、 $(II)/(III)$ のモル比が $90/10 \sim 40/60$ であり、対数粘度が $3.0 \sim 10.0 \text{ dl/g}$ である請求項3記載のガラス繊維強化液晶性樹脂組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。しかし、流動性と耐熱性の点から次の共重合量であることが好ましい。すなわち上記構造単位(I)および(II)の合計は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して60~95モル%であることが好ましく、75~93モル%であることが更に好ましく、80~92モル%が特に好ましい。また、構造単位(III)は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して40~5モル%が好ましく、25~6モル%であることが更に好ましく、20~8モル%が特に好ましい。また、構造単位(I)の(II)に対するモル比 $[(I)/(II)]$ は $75/25 \sim 95/5$ が好ましく、構造単位(IV)は実質的に構造単位(II)および(III)の合計と等モルである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

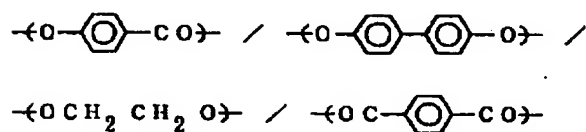
【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】すなわち、

(i) 上記構造単位(III)がエチレングリコールから生成した構造単位であり構造単位(IV)がテレフタル酸から生成した構造単位である液晶性ポリエステル樹脂
(以下、本発明におけるこのような液晶性ポリエステル樹脂を(A-1)と表記する)、

【化11】



なかでも上記構造単位(Ⅰ)および(Ⅱ)の合計は構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計に対して60～95モル%であることが好ましく、80～93モル%であることがより好ましい。また、構造単位(Ⅲ)は構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計に対して40～5モル%が好ましく、20～7モル%であることが特に好ましい。また、構造単位(Ⅰ)/(Ⅱ)のモル比は75/25～93/7が好ましく、85/15～92/8がより好ましい。さらに、構造単位(Ⅳ)は実質的に構造単位[(Ⅱ)+(Ⅲ)]と等モルである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

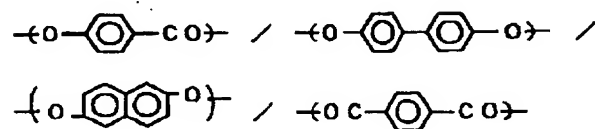
【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】(ii) 上記構造単位(III)が2,6-ジヒドロキシナフタレンから生成した構造単位であり、構造単位(IV)がテレフタル酸から生成した構造単位である液晶性ポリエステル樹脂(以下、本発明におけるこのような液晶性ポリエステル樹脂を(A-2)と表記する)、

【化12】



なかでも上記構造単位(Ⅰ)および(Ⅱ)の合計は構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計80～99モル%であることが好ましく、88～98モル%であることがより好ましい。また、構造単位(Ⅲ)は構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計に対して20～1モル%が好ましく、12～2モル%であることが特に好ましい。また、構造単位(Ⅰ)の(Ⅱ)に対するモル比[(Ⅰ)/(Ⅱ)]は75/25～95/5が好ましく、80/20～90/10がより好ましい。さらに、構造単位(Ⅱ)の(Ⅲ)に対するモル比[(Ⅱ)/(Ⅲ)]は90/10～40/60が好ましく、85/15～45/55がより好ましい。この場合も、構造単位(Ⅳ)は構造単位(Ⅱ)および(Ⅲ)の合計と実質的に等モルである。